

高硫柴油的梯度富集及应用

王明杰*, 韩冬云, 金 阳, 李丹东, 曹祖宾, 邓洋洋, 刘武健
(辽宁石油化工大学化学化工与环境学部, 辽宁 抚顺 113001)

摘要:采用催化氧化和溶剂萃取方法对中大中国石油公司催化裂化柴油进行精制,富集含硫化物的高硫柴油,然后经常压蒸馏和酸碱精制制备成合格的硫化切削油。考察了溶剂的选择、萃取温度、剂油质量比、萃取级数对催化裂化柴油精制效果的影响。结果表明,选用 *N,N*-二甲基甲酰胺为萃取剂,在三级萃取,萃取温度为 30℃,剂油质量比为 0.3 的条件下,脱硫率达 80%,高硫柴油得到有效的富集分离,硫质量分数为 13 218 μg/g。经常压蒸馏和酸碱精制后,高硫柴油的性质得到进一步改善,闪点为 142℃,50℃黏度为 20.2 mm²/s,硫质量分数为 31 268 μg/g,且色度可以长时间保持稳定,可制备成合格的硫化切削油。

关键词:高硫柴油;催化氧化;溶剂萃取;富集;硫化切削油

中图分类号:TE626

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)02-0149-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.02.035

Gradient enrichment and application of high sulfur diesel oil

WANG Ming-jie*, HAN Dong-yun, JIN Yang, LI Dan-dong, CAO Zu-bin,
DENG Yang-yang, LIU Wu-jian

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering, Liaoning Shihua University,
Fushun 113001, China)

Abstract: The catalytic cracking diesel oil produced by Zhongda China Petrol Company is refined through the catalytic oxidation and solvent extraction methods, and high sulfur diesel oil is obtained after sulfur-containing compounds are enriched. Then the qualified sulfurized cutting oil is made from this high sulfur diesel oil by atmospheric distillation and acid-base refining. The influences of the selection of extractant, extraction temperature, mass ratio of extractant to oil and number of extraction stage on the refining efficiency of catalytic cracking diesel oil are investigated. The results show that under the conditions of using *N,N*-dimethyl formamide (DMF) as extractant and three stages extraction with a ratio of 0.3:1 between extractant and oil at 30℃, the desulfurization rate can exceed 80% and high sulfur diesel oil can be effectively enriched and separated, with a sulfur content of 13,218 μg·g⁻¹. Through atmospheric distillation and acid-base refining, the properties of high sulfur diesel oil are further improved, its flash point is 142℃, viscosity is 20.2 mm²·s⁻¹ (50℃) and sulfur content is 31,268 μg·g⁻¹. The refined high sulfur diesel oil can remain stable chroma for a long time, and can be prepared into qualified sulfurized cutting oil.

Key words: high sulfur diesel oil; catalytic oxidation; solvent extraction; enrichment; sulfurized cutting oil

近年来随着我国进口原油中高硫原油的不断增加^[1],降低轻柴油的硫质量分数成为各炼油厂的技术关键。加氢脱硫是目前比较成熟的工艺,成为各大炼油厂广泛采用的深度脱硫技术^[2],但由于加氢脱硫技术投资大,操作条件苛刻,且深度脱硫后会使得柴油的润滑性、安定性能下降,因此,对反应条件温和的柴油氧化脱硫技术研究越来越多^[3-4]。柴油氧化脱硫生产低硫柴油的同时,副产一部分含有高硫组分的柴油^[5]。这部分柴油硫质量分数较高,处理难度大,但却是难得的资源,应对其加以充分利用^[6-7]。高硫柴油的有效富集回收及利用对于柴油氧化脱硫或其他脱硫技术过程中的高硫组分的利用具有重要的指导意义。

笔者以中大中国石油公司催化裂化柴油为原料,利用催化氧化-溶剂萃取联合工艺对催化裂化柴油中的含硫化物进行梯度富集分离,得到高硫柴油。再通过对高硫柴油进行常压蒸馏、酸碱精制将其制备成合格的硫化切削油。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

实验原料为中大中国石油公司催化裂化柴油,其基本性质如表 1 所示。

N,N-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;二甲基亚砷,分析纯,天津恒兴化学试剂有限公司生产;甲酸,分析纯,国药集

表 1 中大石油催化裂化柴油主要性质

项目	数值
密度(20℃)/(g·cm ⁻³)	0.9037
冷滤点/℃	-17
黏度(50℃)/(mm ² ·s ⁻¹)	3.28
闪点(闭口)/℃	55
十六烷值	32.2
总硫质量分数/(μg·g ⁻¹)	5080
凝固点/℃	-19

团化学试剂有限公司生产;乙醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;浓硫酸,质量分数为 98%,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;乙酸(冰醋酸),分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;无水甲醇,分析纯,天津瑞金特化学品有限公司生产;过氧化氢,质量分数为 30%,分析纯,天津大茂化学试剂厂生产;氢氧化钠,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;甲苯,分析纯,天津市富宇精细化工有限公司生产。

1.2 分析仪器及方法

采用密度计并按照 GB/T 1884 标准测定油品的密度;采用 SYD-265D 运动黏度计并按照 GB/T 265 标准测定油品的黏度;采用 WK-2D 型微库化综合分析仪按照 GB/T 387 标准测定油品中的硫质量分数;按 GB 510—83 标准测定油品中的凝点;按照 GB/T 378 标准测定油品中铜片腐蚀情况。

1.3 实验方法

依次采用催化氧化、溶剂萃取的方法对催化裂化柴油中的硫化物进行梯度富集,得到高硫柴油。高硫柴油经蒸馏和酸碱精制加工处理后可制备成合格的硫化切削油。高硫柴油的梯度富集及加工的流程如图 1 所示。

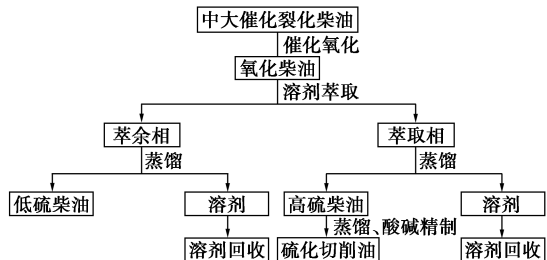


图 1 高硫柴油的梯度富集及加工流程

2 结果与讨论

2.1 高硫柴油的梯度富集

2.1.1 催化裂化柴油的催化氧化

以中大中国石油有限公司催化裂化柴油为原

料,加入 4.2%(体积比)的 10%过氧化氢溶液作为氧化剂,3.2%(体积比)甲酸作为催化剂,放置在恒温水浴锅中加热至 70℃,在超声波的作用下反应 30 min,反应结束后产物出现分层,得到上层氧化后的催化裂化柴油。原料油氧化前、后的性质对比如表 2 所示。

表 2 原料油氧化前后的性质对比

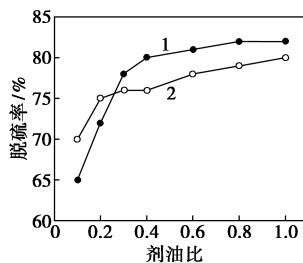
分析项目	氧化前	氧化后
外观	深黄色透明	黑色不透明
密度(20℃)/(g·cm ⁻³)	0.8581	0.9037
总硫质量分数/(μg·g ⁻¹)	5080	6570
凝固点/℃	-19	-19
闪点/℃	55	55
黏度(50℃)/(mm ² ·s ⁻¹)	5.906	6.5
比色/号	4.0	25

由表 2 可以看出,柴油经超声波辅助氧化后的硫质量分数、密度及色度均升高,这是因为柴油中绝大部分大分子的苯并噻吩类被氧化为分子质量更大的亚砷及砷类等有机硫化物。在反应过程中,催化裂化柴油由开始时的深黄色逐渐变成深红色,最后变成黑色。超声氧化后的催化裂化柴油的馏程并没有太大的变化,其他性质如闪点、黏度等同样变化不大,主要是颜色及硫分布变化较大。催化柴油中的含硫化合物得到初步富集。

2.1.2 催化氧化柴油的溶剂萃取

(1) 萃取剂的选择

在溶剂萃取过程中,萃取剂的好坏直接影响其萃取效果。常用的萃取剂可分为含氧类、含氮类及含硫类溶剂,本实验中,选择有代表性的 2 种溶剂 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)和二甲基亚砷(DMSO)。有机硫化物溶解于萃取剂中,通过萃取,将有机硫化物进一步富集在抽出油中。在萃取温度为 30℃ 条件下,分别采用 2 种溶剂以不同剂油质量比单次萃取催化氧化柴油,其结果如图 2 所示。



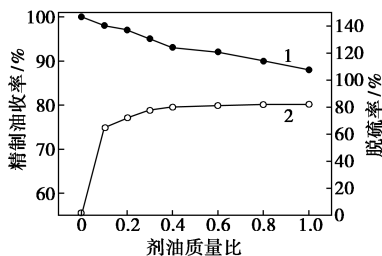
1—DMF;2—DMSO

图 2 不同萃取剂对含硫化合物富集效果的影响

由图2可以看出,随着剂油质量比的增加,2种萃取剂的脱硫率都有所提高,当选用DMSO为溶剂时,剂油质量比由0.1增大到0.3时,脱硫率提高显著;当剂油质量比从0.3增大到0.5时,脱硫率变化不大,继续增大剂油质量比,脱硫率增长缓慢。当选用DMF为溶剂时,剂油质量比由0.1增大到0.3时,脱硫率提高较为显著,当剂油质量比从0.3增大到0.5时,脱硫率提高不明显,继续增大剂油质量比时,脱硫率仍然增长缓慢。2种溶剂相比,在同样剂油质量比的情况下,选用DMF可得到更高的脱硫率。可见,单从脱硫率的角度分析,DMF优于DMSO。因此,选用DMF作为萃取剂。

(2) 剂油质量比对精制效果的影响

以DMF为萃取剂,在萃取温度为30℃,剂油质量比为0.1~1.0的条件下,考察了剂油质量比对精制效果的影响,结果如图3所示。



1—精制油收率;2—脱硫率

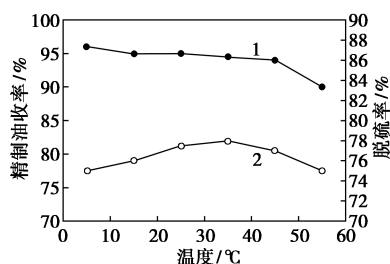
图3 剂油质量比对精制效果的影响

由图3可以看出,剂油质量比的大小直接影响萃取剂对柴油的萃取脱硫效果。随着溶剂量的增大,萃取后精制油的收率呈下降趋势,剂油质量比超过0.3时,下降更为明显;与此同时,随着剂油质量比的上升,由于萃取剂量的增加,对柴油中噻吩硫化物的萃取能力增强,因而柴油的脱硫率也逐渐上升。但剂油质量比过大时,会增加成本费用,增大能耗。因此,在优先保证柴油收率的前提下,萃取柴油中噻吩硫化物的最佳剂油质量比可选择在0.3~0.5之间,此区间内不但能保证柴油收率达95%以上,而且单次脱硫率也可到78%左右。综合考虑,选取的剂油质量比为0.3。

(3) 萃取温度对精制效果的影响

以DMF为萃取剂,在剂油质量比为0.3的条件下,考察萃取温度对精制效果的影响,结果如图4所示。

由图4可以看出,随着温度的升高,精制油收率下降幅度不大,仍然保持在90%以上;脱硫率呈现出先增大后减小的趋势,且在25~35℃范围内脱硫



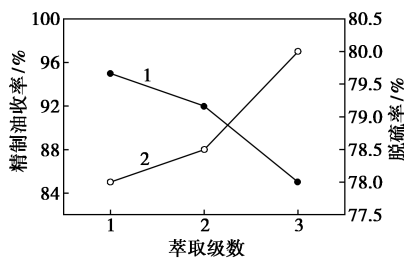
1—精制油收率;2—脱硫率

图4 温度对精制效果的影响

率最大。这主要是由于随着温度的升高,萃取剂的选择性降低,含硫化合物在其中的溶解度下降。且萃取剂易挥发,温度升高可加快其挥发。当萃取温度超过50℃后,柴油脱硫率下降,但温度过低,油和溶剂的黏度随之增大,对操作不利。由此可见,萃取剂萃取柴油中噻吩硫的最佳萃取温度为25~35℃,在此区间内,萃取剂挥发较少,精制油收率较高,且单次脱硫率亦可达78%左右。综合考虑,选取的最佳萃取温度为30℃。

(4) 多级萃取对精制效果的影响

单级萃取虽然具有设备简单和操作灵活等优点,但分离程度不高。多级萃取可以进一步将柴油中有机硫化物萃取出来,提高脱硫率。催化氧化柴油在以DMF为萃取剂,剂油质量比为0.3条件下,考察萃取级数对精制效果的影响,结果如图5所示。



1—精制油收率;2—脱硫率

图5 萃取级数对精制效果的影响

由图5可以看出,随着萃取级数的增多,脱硫率随之增大,精制效果更好,同时精制油收率略有下降。采用一级萃取时,精制油收率较高但脱硫率较低,仅为78%,不利于含硫化合物的富集;采用二级萃取时,脱硫率变化不大,为78.5%,精制油收率下降到92%;当采用三级萃取时,脱硫率增长幅度较明显,达到80%,精制油收率下降到85%。为了得到更好的脱硫效果,因此,采用三级萃取,在保证脱硫率的情况下,还能保证较高的精制油收率,有利于增大高硫柴油的硫的质量分数,便于含硫化合物的

富集与分离。

2.1.3 高硫柴油的性质

经催化氧化和溶剂萃取后,原油中的含硫化合物富集到萃取相中,萃取相经常压蒸馏得到溶剂和抽出油(即高硫柴油),萃余相蒸馏回收溶剂得到低硫柴油。测得低硫柴油硫质量分数为 980 $\mu\text{g/g}$;高硫柴油硫质量分数为 13 218 $\mu\text{g/g}$ 。低硫柴油可根据使用需求直接使用或加氢脱硫后使用,将富集的高硫柴油与中石化硫化切削油主要性质对比,其结果表 3 所示。

表 3 高硫柴油及中石化硫化切削油的主要性质

项目	高硫柴油	硫化切削油
外观、气味	黑色刺激性气味	棕色有臭味
黏度(50℃)/(mm ² ·s ⁻¹)	5.85	20~25
闪点(闭口)/℃	55	≥ 140
硫质量分数/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	13218	>17000
水分	无	无

由表 3 可以看出,中石化硫化切削油对硫质量分数、黏度及闪点等主要性质有一定的要求,高硫柴油的黏度、闪点比中石化硫化切削油略低,因此为制备合格的硫化切削油基础油,在尽量将含硫化合物富集到高硫柴油中的基础上,提高该油品的黏度和闪点成为改善油品性质、达到硫化切削油工艺指标的重要方法。为制备硫化切削油基础油,采取常压蒸馏切割、酸碱精制等措施,以提高油品的闪点、黏度、硫质量分数及氧化安定性。

2.2 硫化切削油的制备

表 4 精制前后高硫柴油主要性质

分析项目	精制前	精制后	硫化切削油
	高硫柴油	高硫柴油	
外观	黑色不透明	棕色透明	棕色
运动黏度(50℃)/(mm ² ·s ⁻¹)	21.3	20.2	20~25
安定性实验(-10℃)	合格	合格	合格
闪点(闭口)/℃	140	142	≥ 140
总硫质量分数/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	32140	31268	>17000
腐蚀(钢片,50℃)	合格	合格	合格
水溶性酸碱	无	无	无
机械杂质质量分数/%	≤ 0.06	≤ 0.06	≤ 0.06
水分	无	无	无

富集的高硫柴油经常压蒸馏至 270℃,拔出轻馏分后的高硫柴油再经酸碱精制,精制前后高硫柴油主要性质与硫化切削油的指标如表 4 所示。

由表 4 可以看出,精制前,高硫柴油颜色较深且流动性较差,精制后,闪点略有升高,黏度及硫质量分数下降,但幅度不大,对油品的性质没有大的影响,油品颜色由黑色不透明变为棕色透明,且色度可以长时间保持稳定,油品稳定性得到提高,油品性质得到进一步改善,符合标准硫化切削油的指标要求。

3 结论

(1)催化裂化柴油中的硫化物经催化氧化、溶剂萃取相结合的方法得到有效的梯度富集与分离。其中溶剂萃取的级数采用三级萃取,最佳反应条件为:萃取温度为 30℃,剂油质量比为 0.3,脱硫率达 80%。富集的高硫柴油硫质量分数为 13 218 $\mu\text{g/g}$,黏度为 5.85 mm²/s,闪点为 55℃。

(2)通过常压蒸馏和酸碱精制加工处理后,高硫柴油的颜色由黑色不透明变为棕色透明,且色度可以长时间保持稳定,其性质得到进一步改善,稳定性得到提高,各项性质均符合硫化切削油的指标要求,可制备成合格的硫化切削油。

参考文献

- [1] Srivastava V C. An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels[J]. RSC Advance, 2012, 2(3): 59-783.
- [2] 曹雪萍,单贤根,白雪梅,等.煤直接液化重质产品油的催化加氢实验研究[J].煤炭转化, 2017, 40(1): 46-52.
- [3] 张斌,李吉春,刘宝勇.催化裂化汽油非加氢脱硫技术研究[J].化工技术与开发, 2015(8): 9-11.
- [4] Duarte F A, Mello P D, Bizzi C A, et al. Sulfur removal from hydro-treated petroleum fractions using ultrasound-assisted oxidative desulfurization process[J]. Fuel, 2011, 90(6): 2158-2164.
- [5] 张群正,张科良,武志远.柴油氧化脱硫工艺研究[J].西安石油大学学报自然科学版, 2004, 19(5): 56-58.
- [6] 张力,张波,徐亚荣,等.直馏高硫柴油选择性催化氧化-萃取脱硫研究[J].化工生产与技术, 2009, 16(5): 14-17.
- [7] 刘齐,韩冬云,李丹东,等.高硫柴油制备硫化切削油的研究[J].现代化工, 2016(8): 117-119. ■